

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037876 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 255/00, 8/46 (74) 代理人: 後呂 和男, 外(GORO, Kazuo et al.); 〒450-0002 愛知県名古屋市 中村区名駅3丁目22-4 みどり名古屋ビル8階 暁合同特許事務所 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013525
- (22) 国際出願日: 2003年10月23日 (23.10.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-311361
2002年10月25日 (25.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高村 真澄 (TAKA-MURA, Masumi) [JP/JP]; 〒475-0833 愛知県半田市花園町5-4-6 Aichi (JP). 内田 均 (UCHIDA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒444-0834 愛知県岡崎市柱町神明7-1 Aichi (JP). 山本 良樹 (YAMAMOTO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒470-2362 愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34 Aichi (JP). 杉浦 基之 (SUGIURA, Motoyuki) [JP/JP]; 〒446-0051 愛知県安城市箕輪町正福田102 Aichi (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRAFT COPOLYMER, COMPOSITION CONTAINING THE SAME AND MOLDED OBJECT THEREOF, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: グラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びにその製造方法

(57) Abstract: A polyolefin resin having β -substituted propenyl as a pendant group is reacted with a vinyl monomer having an acid to obtain a graft copolymer having a structure in which a vinyl polymer segment formed from the vinyl monomer having an acid is bonded as a pendant segment to the molecular chain of a polyolefin resin segment through a β -substituted propylene group. Also provided are a graft copolymer composition containing the graft copolymer and a molding obtained from the composition. The graft copolymer obtained, composition, and molding are excellent in adhesion to polar materials and marring resistance.

(57) 要約: β 置換プロペン基ペンダントポリオレフィン樹脂と、酸を有するビニルモノマーとを反応させることによって、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが β 置換プロペン基を介してポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有するグラフト共重合体を得、さらにそれを含むグラフト共重合体組成物及びその成形体を得る。得られるグラフト共重合体、それを含む組成物およびその成形体は、極性材料との接着性及び耐傷つき性に優れている。

明細書

グラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びにその製造方法

5

技術分野

本発明は、極性材料との接着性や耐傷つき性に優れるグラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びに該グラフト共重合体の製造方法に関するものである。

10

背景技術

熱可塑性樹脂の中でもポリオレフィン樹脂は、軽量、低コスト、成形性、耐薬品性、機械強度に優れるため、フィルム、繊維、成形材料として様々な用途に使用されている。

15

しかしながら、ポリオレフィン樹脂は極性が低くかつ分子間力が小さいことから、塗装性、極性材料との接着性や相溶性、耐傷つき性の点で劣っているという問題がある。

これらの問題を解決するため、一般に酸を有するビニルモノマーをグラフト化した共重合体組成物が数多く提案されている。

20

例えば、ポリオレフィン樹脂の接着性を向上させるため、カルボン酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントを、ポリプロピレン系樹脂セグメントに直接結合したグラフト共重合体が提案されている（特許文献1：特許第2885919号公報（第2～3頁）参照）。

25

また、熱可塑性エラストマーの接着性及び耐傷つき性を向上させるため、カルボン酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セ

グメントを、エチレン・ α -オレフィン共重合ゴムセグメントに直接結合したグラフト共重合体を熱可塑性エラストマーに配合する方法が提案されている（特許文献2：特公平2-51455号公報（第3頁）参照）。

5 しかしながら、特許文献1や特許文献2に開示されたグラフト共重合体は、カルボン酸を有するビニルモノマーから形成されたビニル重合体セグメントがポリプロピレン系樹脂やエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムに直接結合されているため、接着性及び耐傷つき性の向上効果が十分ではなく、さらなる改良が望まれていた。

10 また、これらに記載されたグラフト共重合体は、重合開始剤を用いてポリオレフィン樹脂にビニルモノマーを直接グラフト反応させる方法であるため、グラフト反応時の反応性が低いことや、反応時にポリオレフィン樹脂の分解又は架橋などの副反応が生成すること等の問題から、これらの方法によって優れた物性を持つグラフト共重合体を得ることは難しいと考えられている。

15

発明の開示

本発明の目的は、極性材料との接着性及び耐傷つき性に優れるグラフト共重合体、それを含む組成物及びその成形体、並びに該グラフト共重合体の製造方法を提供することにある。

20 上記の目的を達成するために、本発明のグラフト共重合体は、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが、 β 置換プロピレン基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有する。

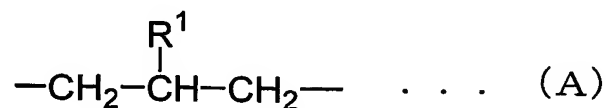
25 本発明は更に、グラフト共重合体を含むグラフト共重合体樹脂組成物及びその成形体を提供する。

本発明は更に、グラフト共重合体の製造法を提供する。その方法は、酸を有するビニルモノマーと、 β 置換プロピニル基ペンダントポリオレ

フィン樹脂とを反応させることによるものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のグラフト共重合体は、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが、β置換プロピレン基、好ましくは化学式(A)のβ置換プロピレン基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントに懸垂された構造を有するものである。



式Aにおいて、R¹はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基(—COOR^m、ここでR^mは炭素数1～4のアルキル基を表す)を表す。

上記β置換プロピレン基としては、2-フェニル-1,3-プロピレン基、2-シアノ-1,3-プロピレン基、2-アセトキシ-1,3-プロピレン基等が挙げられる。中でも2-フェニル-1,3-プロピレン基が好ましい。

グラフト共重合体中に占めるβ置換プロピレン基の量は、例えばグラフト共重合体の¹H-NMRから求めたβ置換基が結合しているメチン基の量から計算される。β置換プロピレン基の量は、グラフト共重合体中に0.1～15重量%の範囲であることが好ましい。β置換プロピレン基の量が、グラフト共重合体中に0.1重量%未満の場合、グラフト共重合体の接着性、耐傷つき性などの性能が低下するため好ましくない。またβ置換プロピレン基の量が、グラフト共重合体中に15重量%を超える場合、ポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

グラフト共重合体を構成するポリオレフィン樹脂セグメントは、エチ

- レン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の炭素数が2以上の α -オレフィン（以下、 α -オレフィンと略す）の単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体、 α -オレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体、又はこれらの混合物である。

これらの中では、経済性の観点からポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂又はオレフィン系エラストマーが好ましく、特にメタロセン触媒により合成される、オレフィン系エラストマーがより好ましい。

以下にそれぞれの樹脂について詳細に説明する。

- 10 ポリエチレン系樹脂としては、ポリエチレンの単独重合体、ポリエチレンが80モル%以上の共重合体、又はその混合物が使用できる。

具体的には、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、等があげられる。

- 15 またこれらのポリエチレン系樹脂は、生産性の観点から通常0.01～100g/10分のメルトフローレート（JIS K 7210:190℃、荷重2.16kg）、0.88～0.98g/cm³の密度（ASTM D 1505）を有するものが好ましい。

- 20 ポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレンの単独重合体、ポリプロピレンが80モル%以上の共重合体、又はその混合物を使用できる。中でもエチレン含有率として1～10重量%であるプロピレン-エチレンのランダム又はブロック共重合体が好ましい。またこれらのポリプロピレン系樹脂は、生産性の観点から通常0.01～100g/10分のメルトフローレート（JIS K 7210:230℃、荷重2.16kg）を有するものが好ましい。

- 25 オレフィン系エラストマーとしては、2種以上の α -オレフィン共重合体ゴム、又は α -オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、及びこれらの混合物やその部分架橋物、更にはこれらとポリエチレン系樹脂又

はポリプロピレン系などの結晶性ポリオレフィン樹脂との混合物であるオレフィン系熱可塑性エラストマーを使用できる。

具体的には、エチレンープロピレン共重合体ゴム、エチレンーブテン共重合体ゴム、エチレンーオクテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム等のエチレンー α -オレフィン共重合体ゴムや、
5 エチレンー酢酸ビニル共重合体ゴム、エチレンーメタクリル酸グリシジル共重合体等があげられる。

先述のオレフィン系エラストマーのうち、エチレンープロピレン共重合体ゴム、エチレンーブテン共重合体ゴム、エチレンーオクテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴム等のエチレンー α -
10 α -オレフィン共重合体ゴムが好ましく、中でもメタロセン触媒を用いたエチレンーオクテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンージエン共重合体ゴムがより好ましい。

本発明のグラフト共重合体を構成する、酸を有するビニルモノマーから形成されたビニル重合体セグメントは、酸を有するビニルモノマーが
15 一分子以上重合した付加重合物である。

酸を有するビニルモノマーとしては、極性材料との接着性や相溶性、更には耐傷つき性の観点から、カルボン酸を有するビニルモノマー、カルボン酸無水物を有するビニルモノマー、スルホン酸を有するビニルモノマー、リン酸を有するビニルモノマーが好ましい。
20

カルボン酸を有するビニルモノマーとしては、具体的に、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルテトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

カルボン酸無水物を有するビニルモノマーとしては、具体的に、無水マレイン酸、無水イタコン酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水
25 エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

スルホン酸を有するビニルモノマーとしては、具体的には、(メタ)ア

リルスルホン酸、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等が挙げられる。

リン酸を有するビニルモノマーとしては、具体的にはリン酸エチレングリコール（メタ）アクリル酸エステル、リン酸ポリエチレングリコール（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

これら酸を有するビニルモノマーの中で、本発明においては、グラフト共重合体中の酸含有率の観点から、カルボン酸又はカルボン酸無水物を有するビニルモノマーの使用がより好ましく、特にアクリル酸、無水マレイン酸の使用が最も好ましい。

また、これらの酸を有するビニルモノマーは、単独で用いても、二種類以上を組み合わせてもよい。

本発明におけるグラフト共重合体中に占める、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントの量は、例えば、FT-IRから求めた酸の赤外吸収スペクトルのピーク高さから計算することができる。

酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントの量は、グラフト共重合体中に0.1～30重量%の範囲であることが好ましく、1～20重量%がより好ましい。酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントの量が、グラフト共重合体中に0.1重量%未満の場合、グラフト共重合体の接着性、耐傷つき性などの性能が低下するため好ましくない。また酸の量が、グラフト共重合体中に30重量%を越える場合、ポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

また本発明におけるグラフト共重合体の分子量は、例えば、高温GPC（カラム：東ソー製TSKgellGMHHR-H（20）HT×2、カラム温度：135℃、検出機温度：135℃、サンプル温度：135℃、ポンプ：60℃、注入量：100μl、溶媒：オルトジクロロベンゼン、

分析時間：30分）によるスチレン換算した数平均分子量として1,000～10,000,000の範囲にあることが好ましく、2,000～5,000,000の範囲にあることがより好ましい。

数平均分子量が1,000未満の場合、機械的物性が低下するため好ましくない。また数平均分子量が10,000,000を越える場合、改質効果が不十分となり好ましくない。

本発明のグラフト共重合体は、グラフト共重合体を製造する際に副生する化合物、即ちグラフト化されていないポリオレフィン樹脂や酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体や、ポリオレフィン樹脂の分解物やゲルを含んでいてもよい。

本発明のグラフト共重合体を含むグラフト共重合体組成物には、二種以上のグラフト共重合体を含めることもできる。

中でもポリプロピレン系樹脂セグメントと酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントとからなるグラフト共重合体と、オレフィン系エラストマーセグメントと酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントとからなるグラフト共重合体との混合物は、より好ましい組み合わせである。なぜならこれらの組み合わせはポリオレフィン系熱可塑性エラストマーと呼ばれる新たな分野で注目されるように、樹脂とゴムとの中間の性質を示すからである。

本発明のグラフト共重合体組成物は、酸の量を調節する目的で、新たにポリオレフィン樹脂を添加することができる。

また、ポリオレフィン樹脂の添加により、グラフト共重合体をグラフト共重合体組成物中に均一に分散させることができ、グラフト共重合体組成物の塗装性、異種材料との接着性、耐傷つき性及び耐摩耗性向上させることができる。

この際に添加するポリオレフィン樹脂としては、先述したポリオレフィン樹脂及びその混合物を用いることができる。

グラフト共重合体とポリオレフィン樹脂との混合比率（グラフト共重合体／ポリオレフィン樹脂）は99.5／0.5～0.5／99.5の範囲で任意に変量できる。

特に経済性の観点から、前記混合比率は50／50～0.5／99.

5 5が好ましい。

グラフト共重合体組成物中に占めるグラフト共重合体の重量比率が0.5%未満の場合、グラフト共重合体組成物の耐傷つき性や耐摩耗性が低下し、好ましくない。一方、グラフト共重合体組成物中に占めるポリオレフィン樹脂の重量比率が0.5%未満の場合には、先述のようなポリ
10 オレフィン添加による改質効果が得られにくい。

本発明のグラフト共重合体組成物は、耐傷つき性や耐摩耗性を向上させる目的で、部分的に架橋させることが好ましい。

架橋の方法としては、グラフト共重合体組成物中の酸を利用して、金属塩又は有機アミンを用いて、イオン結合によって分子内及び分子間を
15 架橋する方法と、グラフト共重合体組成物中のポリオレフィン樹脂セグメントを利用して、有機過酸化物や硫黄を用いて、共有結合によって分子内及び分子間を架橋する方法のいずれかまたはそれを組み合わせる方法が挙げられる。

イオン結合によって架橋する方法で用いられる金属塩の種類としては、
20 ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、リチウム塩、アルミニウム塩等が挙げられる。また有機アミンの種類としてはn-ヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

中でも成形性、耐傷つき性及び耐摩耗性の観点から、金属塩が好ましく、
25 マグネシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩がより好ましい。

また、グラフト共重合体組成物中の酸を金属塩又は有機アミンにて中和する方法としては、グラフト共重合体組成物を製造する前に、酸を有

するビニルモノマーを金属塩又は有機アミンで中和する方法や、グラフト反応後にグラフト共重合体組成物中の酸を金属塩又は有機アミンで中和する方法や、グラフト共重合体組成物中にさらにポリオレフィン樹脂を混合した後に金属塩又は有機アミンで中和する方法のいずれの方法でもよい。

金属塩又は有機アミンの添加量としてはグラフト共重合体組成物の酸に対して等モルを上限とする。

共有結合によって架橋する方法で用いる有機過酸化物の具体例としては、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシエン-3, 1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルペルオキシベンゾエート及びベンゾイルペルオキシド等が挙げられる。

中でもグラフト共重合体組成物の耐傷つき性、耐摩耗性、引っ張り特性を向上させるという観点から、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシエン-3が好ましい。

共有結合によって架橋する方法で用いる硫黄の具体例としては、例えば、不溶性硫黄、コロイド状硫黄等の単体硫黄の他にテトラメチルチウラムジスルフィド、4, 4-ジチオビスモルホリン等の有機硫黄ドナーが挙げられる。

なかでも汎用性及び経済性の面から、不溶性硫黄、コロイド状硫黄等の単体硫黄がより好ましい。

ここで架橋剤の添加量は、グラフト共重合体組成物100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは5重量部以下である。架橋剤

の添加量が10重量部を越えると、グラフト共重合体組成物の成形性が悪化するため好ましくない。

本発明のグラフト共重合体組成物は、特に耐傷つき性、耐摩耗性、引っ張り特性をさらに向上させる目的で、有機過酸化物、硫黄等の架橋剤で架橋する際に、さらに架橋助剤を添加することができる。

架橋助剤としては、有機過酸化物で架橋する際に用いられるビニルモノマーの二量体又は三量体、または硫黄で架橋する際に用いられる架橋促進剤、活性剤、遅延剤を使用することができる。

ビニルモノマーの二量体又は三量体の具体例としては、例えば、ジビニルベンゼン（オルト体、メタ体、パラ体）、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びジアリルフタレート等が挙げられる。

中でも、ジビニルベンゼン（オルト体、メタ体、パラ体いずれかに限定されない）、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが好ましい。

これらは単独で、あるいは二種以上を混合して使用することができる。

架橋促進剤の具体例としては、例えばスルフェンアミド、ベンゾチアゾール、グアニジン、ジチオカルバミン酸等が挙げられる。

活性剤の具体例としては、例えば酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の金属酸化物、ステアリン酸等の脂肪酸等が挙げられる。

遅延剤の具体例としては、例えば、無水フタル酸、サリチル酸等の酸や、N-ニトロソジフェニルアミン等のニトロソ化合物等が挙げられる。

これらは、求められる物性に応じて適宜使用され、また単独あるいは二種以上を混合して使用することができる。

ここで架橋助剤の添加量は、グラフト共重合体又はその組成物100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは5重量部以下である。架橋剤の添加量が10重量部を越えると、グラフト共重合体組成物

の成形性が悪化するため好ましくない。

本発明のグラフト共重合体組成物は、特に耐傷つき性、耐摩耗性をさらに向上させる目的で、滑剤を添加することができる。

滑剤の具体例としては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系、ステアリン酸等の脂肪族系、ステアリルアルコール等の高級アルコール系、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等のアミド系、ステアリン酸モノグリセリド等のエステル系、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸、シリコンオイル等のシリコン系、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコール系等が挙げられ、特にグラフト共重合体組成物の耐傷つき性、耐摩耗性を向上させるという観点から、炭化水素系、アミド系、シリコン系、アルキレングリコール系が好ましい。

滑剤の添加量は、グラフト共重合体組成物 100 重量部に対し 0.1 重量部以上 30 重量部以下であることが望ましい。30 重量部を超えるとポリオレフィン樹脂としての特性が得られなくなり、0.1 重量部未満では、耐傷つき性、耐摩耗性の向上効果が認められない。

さらに本発明のグラフト共重合体組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、必要に応じてハロゲン化スチレン等のハロゲン含有化合物や燐化合物等の難燃剤、炭素繊維やマイカ、タルク等の強化充填剤、フェノール系やチオエーテル系、燐系等の酸化防止剤、フタル酸エステル系、アジピン酸エステル系、リン酸エステル系、ポリエステル系、鉱物油系等の可塑剤、安定剤、分散剤、発泡剤、紫外線防止剤、着色剤などを含有させることができる。

次に、本発明のグラフト共重合体組成物の製造方法について説明する。

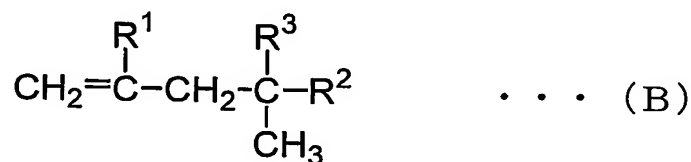
本発明のグラフト共重合体組成物は、酸を有するビニルモノマーと、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂と反応させることにより製造することができる。

ここで、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂は、例えば、付加開裂型連鎖移動剤がポリオレフィン樹脂中に発生させたポリオレフィン分子のポリマーラジカルに反応した後、付加開裂型連鎖移動剤の骨格から三級ラジカルが脱離した残鎖として生じるものを使用することができる。

β 置換プロペニル基の具体例としては、例えば、2-フェニル-1-プロペニル基、2-シアノ-1-プロペニル基、2-アセトキシ-1-プロペニル基等が挙げられる。

中でもポリオレフィン主鎖の切断を抑制する観点から2-フェニル-1-プロペニル基が好ましい。

また、上記付加開裂型連鎖移動剤は特に限定されるものではなく、付加開裂型の性質を持つ公知の連鎖移動剤の全てを使用することができるが、中でも化学式(B)で表される付加開裂型連鎖移動剤が好ましい。



式(B)中、 R^1 、 R^2 はフェニル基、シアノ基又はアルキルエステル基($-\text{COOR}^m$ 、ここで R^m は炭素数1~4のアルキル基を表す)、 R^3 は水素基又はメチル基を表す。

付加開裂型連鎖移動剤の具体例としては、例えば、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテン、 α -(2-メチルプロパン酸メチル)スチレン等のスチレン系連鎖移動剤、2,4-ジシアノ-1-ペンテン、 α -(2-メチルプロパン酸メチル)アクリロニトリル等のアクリトニトリル系連鎖移動剤、 α -(2-フェニルプロピル)アクリル酸メチル、 α -(2-メチルプロパン酸メチル)アクリル酸メチル等のアクリル酸

メチル系連鎖移動剤が挙げられる。

中でも β 置換プロペニル基の導入率の観点から、化学式 (B) 中の R^1 がフェニル基であるスチレン系付加開裂型連鎖移動剤が好ましく、特に経済性の観点から、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン
5 及び 2-フェニル-4-シアノ-4-メチル-1-ペンテンがより好ましい。

ここで用いる付加開裂型連鎖移動剤の添加量は、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対して 0.2 ~ 40 重量部が好ましく、0.5 ~ 20 重量部がより好ましい。

10 付加開裂型連鎖移動剤の添加量が 0.2 重量部未満では、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントとのグラフト共重合体組成物の接着性や耐傷つき性が低下するため好ましくない。一方、付加開裂型連鎖移動剤の添加量が 40 重量部を越えるとポリオレフィン樹脂としての特性が得られないため好ましくない。

15 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィンを製造する際には、ラジカル重合開始剤やラジカル捕捉剤を併用することができる。

ここで、ラジカル重合開始剤やラジカル捕捉剤としては、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂と酸を有するビニルモノマーとを共重合する際に使用できるものとして後述するような化合物を用いる
20 ことができる。

本発明のグラフト共重合体は、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に、酸を有するビニルモノマーを反応させることによって得ることができる。これらを反応させる方法は、特に限定されるものではなく、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂及び酸を含有するモノマー等を十分に混合して反応させられる限り、いかなる方法
25 によってもよい。

例えば、紫外線照射などによって行うこともできるが、反応効率の観

点から、加熱・混合によって反応させる方法が最も好ましい。

β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂と、酸を有するビニルモノマーとを加熱により反応させる際には、ラジカル重合開始剤の存在下で反応させることが好ましい。ここで使用できるラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生する公知の化合物の全てが含まれる。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシノー
10 3, 1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ベンゾイルペルオキシド、過硫酸アンモン、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビスイソバレロニトリル等が挙げられる。

中でも、グラフト共重合体組成物中の酸の導入率が向上するという観点
15 点から、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン及び2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシノー3が好ましい。

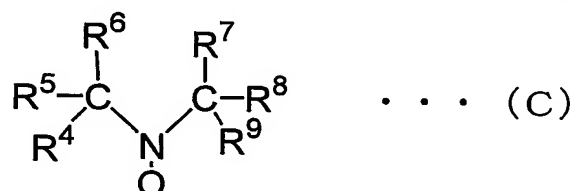
ここでラジカル重合開始剤の添加量は、 β 置換プロペニル基ペンダント
20 トポリオレフィン樹脂100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1～5重量部である。ラジカル重合開始剤の添加量が10重量部を越えると、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂の劣化や架橋が起こり易くなるため好ましくない。

β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニル
25 ルモノマーを添加した後、加熱混合する際において、ゲル化又は樹脂の劣化を防止する目的でラジカル補足剤を使用することが好ましい。

ラジカル補足剤の具体例としては、例えば、2, 6-ジ-t-ブチル

ー4ーメチルフェノール、テトラキスー〔メチレンー3ー（3，5ージ
ーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン等の
1次酸化防止剤や、ジラウリルーチオージープロピオネート、トリス
ーノニルフェニルーホスファイト等の2次酸化防止剤や、ニトロキシド
5 化合物が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上を併用して用いる。

中でも、グラフト共重合体組成物を得る際にゲル化を効率よく抑制で
きる点で、化学式(C)で示されるニトロキシド化合物はより好ましい。



式(C)中、 R^4 、 R^5 、 R^8 、 R^9 は直鎖若しくは分岐したアルキル基、
10 芳香族置換アルキル基、芳香族基、又はアルキル置換芳香族基を示す。
また、 R^6 、 R^7 は独立していても、互いに連結して環状構造を形成して
いてもよく、それぞれ直鎖若しくは分岐したアルキル基、ヒドロキシアル
キル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、シア
ノ基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキ
15 シ基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ニトロ基、スルホン酸基、リ
ン酸基、又は芳香族基を示す。

式(C)で示されるニトロキシド化合物の具体例としては、例えば、
ジーtーブチルニトロキシド、Nーtーブチルー1ージエチルホスホン
ー2，2ージメチルプロピルニトロキシド、2，2，5，5ーテトラメ
20 チルピロリジニルー1ーオキシ、2，2，6，6ーテトラメチルピペリ
ジニルー1ーオキシ、2，2，6，6ーテトラメチルー5ーヒドロキシ
ピペリジニルー1等が挙げられる。

上述のニトロキシド化合物の中では、特に2，2，6，6ーテトラメ
チルピペリジニルー1ーオキシ、2，2，6，6ーテトラメチルー5ー
25 ヒドロキシピペリジニルー1ーオキシが好ましい。

ここでニトロキシド化合物の添加量は、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂100重量部に対し10重量部以下であり、より好ましくは0.1～5重量部である。ニトロキシド化合物の添加量が10重量部を越えると、グラフト共重合体組成物中の酸導入率が低下するため好ましくない。

本発明における β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを反応させる際、ラジカル重合開始剤とラジカル補足剤を組み合わせる加熱する方法は、反応効率と樹脂のゲル化又は劣化防止の観点からより好ましい組み合わせである。

10 β 置換プロペニル基ペンダントオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを添加した後、加熱混合する際において、グラフト共重合体中の酸導入率の向上、及びグラフト共重合体中の酸を有するビニルモノマーの重合体の鎖長を長くするという観点から、ビニルモノマーを併用して共重合させることもできる。

15 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂に酸を有するビニルモノマーを反応させる際には、例えば、押出成形機、バンバリーミキサー、ニーダー、ニーダールーダー等を用いて反応させる熔融混練法や、溶解可能な溶媒を用いて均一な溶液とした状態で反応させる溶液反応法や、パウダー、シート等の状態で反応させる固層反応法等いずれの方法
20 でも製造できる。

このうち、簡便性、経済性の観点から、熔融混練法がより好ましい方法である。

また、反応温度は、20℃以上が好ましい。

ここで、より好ましい温度範囲は、ラジカル重合開始剤を添加する場合
25 合には、30～400℃であり、ラジカル重合開始剤を添加しない場合には、100～400℃である。

ラジカル重合開始剤を添加する場合に30℃未満であると、反応速度

が遅くなり過ぎる傾向にある。同様にラジカル重合開始剤を添加しない場合に100℃未満であると、反応速度が遅くなり過ぎる傾向にある。一方、いずれの場合も反応温度が400℃を越えると重合速度が速くなりすぎて、その制御が難しくなる傾向にある。

- 5 本発明のグラフト共重合体組成物は、これを所定形状に成形することにより成形体が得られる。グラフト共重合体組成物の成形法としては、一般に使用される熱可塑性樹脂の成形機で成形することが可能であって、カレンダー成形法、押出成形法、発泡成形法、射出成形法、真空成形法、ブロー成形法などを挙げることができる。押出成形は成形性、高光沢な
- 10 外観の観点から好ましい。発泡成形は低比重化の観点から好ましい。射出成形は流動性、高光沢な外観の観点から好ましい。

- 本発明のグラフト共重合体組成物を成形して得られる部品は、シート、フィルム等のシート状成形体、板、棒、チューブ等のバルク状成形体を挙げることができる。シート状成形体を成形する場合、Tダイ押出成形あるいはカレンダー成形が成形性、外観の観点からより好ましい。バルク状成形体を成形する場合、押出成形、中空成形、発泡成形、射出成形が成形性、外観の観点からより好ましい。成形体の具体例としては、例えば車両用のシート表皮材、いす用のシート表皮材、食品用のシュリンクフィルム等のシート状成形体、車両用のモール、ウェザーストリップ、マッドガード、ステッキ用のグリップ等のバルク状成形体が挙げられる。なかでも、車両用のシート表皮材、モール、ウェザーストリップ用成形体が他樹脂との密着性、耐傷つき性、成形品の表面光沢の観点からより好ましい。シート表皮材としては、インスツルメントパネル用表皮材、トリム用表皮材、ボディーサイドトリム用表皮材、ラゲッジサイドトリム用表皮材、ルーフトリム用表皮材、サンバイザー用表皮材、ピラートリム用表皮材等が、モールとしては、例えばフロントウィンドウモール、リアウィンドウモール、ドリップモール、ドアウェストモール、
- 15
- 20
- 25

リアピラーモール、ロックピラーモール、サイドガイドモール、ベルトモール、ルーフモール等が、ウェザーストリップとしては、ボディサイド、ドアシール、サイドウィンドウ、トランクリッド、テイルゲート、リアクォーター、ウィンドウシールド、ガラスラン、リアパーティション等が挙げられる。これら成形体は、単独あるいは2種以上の材料を熱融着して張り合わせたり、さらこの成形体にウレタン系エラストマーをラミネートしたものや、ウレタン塗料をグラビア印刷した多層の成形フィルム、プライマー、塗料主剤、ハードコート塗装した成形体などを挙げる事ができる。

- 10 得られる成形体は、使用後に回収して再度成形用の原料とすることができ、リサイクル性に優れている。

本発明によれば、以下の利点を得られる。

- 15 グラフト共重合体は、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントに β 置換プロピレン基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有する。そのため、 β 置換プロピレン基を介せずに酸が懸垂された構造を有するグラフト共重合体と比較して、ポリオレフィン樹脂セグメントの崩壊や架橋が少なくかつ、酸を有するビニルモノマーの導入率の高いグラフト共重合体を得られることから、グラフト共重合体及びその組成物は密着性及び耐傷つき性に
- 20 優れている。

またグラフト共重合体組成物は、部分的に架橋することによって、さらに密着性及び耐傷つき性が向上する。

またグラフト共重合体組成物に、さらに滑剤を含有させることによって、密着性及び耐傷つき性を一層向上させることが可能である。

- 25 グラフト共重合体の製造方法によれば、グラフト反応性時における分子量の変化が少なく、かつ酸のグラフト量が多いグラフト共重合体組成物が得ることが可能である。

次に、実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚これらの例において、「部」や「%」とあるのは、特に断りの無い限り、すべて「重量部」および「重量%」を意味する。

5 また各例中の各測定項目は以下の方法に従って行った。

(1) メルトフローレート

J I S K 7 2 1 0 (1 9 0 ° C 、 荷 重 2 . 1 6 k g) に 準 じ て メ ル ト フ ロー レ ー ト (表 中 、 M F R と 略 記) の 測 定 を 行 っ た 。

(2) ゲル分率

10 ソックスレー抽出器中にβプロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂若しくはグラフト共重合体 1 g、及びシクロヘキサン 180 g とジメチルホルムアミド 20 g の混合物 100 g を入れた後、溶媒の沸点温度で 24 時間をかけて抽出を行った。

15 そして円筒濾紙中からシクロヘキサンとジメチルホルムアミドを取り除いて得られる抽出残分の重量 (g) と抽出前のサンプルの重量 (g) とからゲル分率 {ゲル分率 (%) = [(抽出残分の重量 (g)) / (抽出前のサンプルの重量 (g))] × 100} を求めた。

(3) β置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂中のβ置換プロペニル基の懸垂量

20 β置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂 1 g をシクロヘキサン 200 g に添加し、70 ° C の温度で溶解させた後、アセトン 600 g に滴下して再沈殿させた。

25 沈殿物を濾別・乾燥させたものを、重シクロヘキサンに溶解後、¹H-NMR を用いて、以下に示す方法でβ置換プロペニル基の懸垂量 (% 、 表 中 、 懸 垂 量 と 略 記) を 定 量 し た 。

例えば、¹H-NMR 測定において、検出されるβ置換プロペニル基 (置換基がフェニル基の場合) は、以下に帰属される。

2. 8 p p m ; メチレンプロトン

4. 7 と 5. 1 p p m ; メチレン二重結合のプロトン

7. 0 ~ 7. 2 p p m ; ベンゼン環プロトン

5 従って、メチレン二重結合のプロトンの積算面積 (A) とポリオレフィン成分のエチレン又はプロピレンから誘導されるメチレンプロトン (1. 3 p p m) またはメチルプロトン (0. 8 ~ 0. 9 p p m) の積算面積 (B) との比、及びポリオレフィン樹脂成分中のエチレン又はプロピレンのモル分率 (C) から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチレン二重結合のモル数 ($M_d = A \times C / B$) を求めることができる。

10 ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチレン二重結合のモル数 (M_d) と β 置換プロペニル基の分子量 (M_p) との積 ($M_d \times M_p$) をポリオレフィン樹脂のモル分子量 (M_w) で割る ($M_d \times M_p / M_w$) ことによって、 β 置換プロペニル基の懸垂量 (β 置換プロペニル基の懸垂量 (%) = $M_d \times M_p / M_w = \{ A \times C \times M_p / (B \times M_w) \} \times 100$) を求
15 めることができる。

(4) グラフト共重合体中の β 置換プロピレン基の懸垂量

グラフト共重合体 1 g をシクロヘキサン 180 g とジメチルホルムアミド 20 g の混合物 200 g に添加し、70℃の温度で溶解させた後、アセトン 600 g に滴下して再沈殿させた。

20 沈殿物を濾別・乾燥させたものを、重シクロヘキサンに溶解後、 ^1H -NMR を用いて、以下に示す方法で β 置換プロピレン基の懸垂量 (%、表中、懸垂量と略記) を定量した。

例えば、 ^1H -NMR 測定において、検出される β 置換プロピレン基 (置換基がフェニル基の場合) は、以下に帰属される。

25 2. 8 p p m ; メチレンプロトン

3. 7 p p m ; メチンプロトン

7. 0 ~ 7. 2 p p m ; ベンゼン環プロトン

従って、メチンプロトンの積算面積（ a ）とポリオレフィン成分のエチレン又はプロピレンから誘導されるメチレンプロトン（ 1.3 ppm ）またはメチルプロトン（ $0.8 \sim 0.9 \text{ ppm}$ ）の積算面積（ b ）との比、及びポリオレフィン樹脂成分中のエチレン又はプロピレンのモル分率（ c ）から、ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチンプロトンのモル数（ $M_m = a \times c / b$ ）を求めることができる。

ポリオレフィン樹脂成分 1 モル中のメチンプロトンのモル数（ M_m ）と β 置換プロピレン基の分子量（ M_q ）との積（ $M_m \times M_q$ ）をポリオレフィン樹脂のモル分子量（ M_w ）で割る（ $M_m \times M_q / M_w$ ）ことによって、 β 置換プロピレン基の懸垂量（ β 置換プロピレン基の懸垂量（ $\%$ ） $= M_m \times M_q / M_w = \{ a \times c \times M_q / (B \times M_w) \} \times 100$ ）を求めることができる。

（５）酸の含有量及び反応率

グラフト共重合体 1 g をシクロヘキサン 180 g とジメチルホルムアミド 20 g の混合物 200 g に添加し、70℃の温度で 2 時間攪拌してグラフト共重合体を溶解させた後、アセトン 600 g に滴下して再沈殿させた。

沈殿物を濾別・乾燥させたものを熱プレス（230℃、5 MPa）することにより厚さ 0.2 mm のフィルムを作成した。

赤外吸収スペクトルにより、カルボン酸、無水カルボン酸、硫酸、リン酸に帰因するピーク（カルボン酸：1710～1730 cm^{-1} 、無水カルボン酸：1760～1780 cm^{-1} 、硫酸：1010～1080 cm^{-1} 、リン酸：1180～1240 cm^{-1} ）の吸光度を測定し、検量線法により導入された酸又は酸無水物の含有量（ $\%$ ）を計算した。

そしてグラフト反応率（グラフト反応率（ $\%$ ） $= \{ \text{グラフト共重合体に導入された酸又は酸無水物の含有量（\%）} / \text{仕込み酸又は酸無水物の含有量（\%）} \} \times 100$ ）を求めた。

- ここで仕込み酸又は酸無水物の含有量(%)とは、酸又は酸無水物を含有するビニルモノマーと β プロペニル基含有ポリオレフィン樹脂を反応させる際に、仕込んだ酸又は酸無水物を含有するビニルモノマーと β プロペニル基含有ポリオレフィン樹脂との総量に対する酸又は酸無水物を含有するビニルモノマーの含有量(%)のことである。
- 5

(6) 硬度

グラフト共重合体組成物を、J I S K 6 2 5 3に準拠して硬度の測定を行った。

(7) 密着性

- 10 グラフト共重合体組成物を220℃、10MPaで2分間加熱圧縮成形して、厚さ2mm、一辺80mmの正方形プレート状の成形品を成形し、それを脱脂処理した厚さ0.1mmの鏡面仕上げアルミ板二枚で挟み込み、200℃、10MPaで2分間加熱圧縮成形して、樹脂厚み0.85mmのアルミ成形品を作成した。
- 15 それを幅25mmでカッティングし、23℃、湿度50%の条件下で24時間常態調整した後、オートグラフ(島津製作所製AGS-H 500N)を用いて試験距離60mm、引っ張り速度50mm/分でTピール強度を測定した。

(8) 耐傷つき性

- 20 グラフト共重合体の成形品(厚さ2mm、一辺120mmの正方形プレート)を成形し、その傷つき性を以下に示す3つの方法で評価した。

・耐スクラッチ性能

スクラッチテスター(株東洋精機製作所製)を用い、刃に任意の荷重をかけて引っ掻き、試験片に初めて傷がつく最小荷重を測定した。

- 25 ・耐エリクセン性能

引っ掻き硬度計(株エリクセン製モデル318)を用い、0.5mm ϕ のボールに任意の荷重をかけて引っ掻き、試験片に初めて傷が

つく最小荷重を測定した。

・耐摩耗性能

学振式堅牢摩耗試験機（憐安田製）を用い、10 mm ϕ の面に重さ
1000 g の荷重を載せ、カナキン3号布により100回往復摩耗
5 させた後の試験片表面を目視にて観察し、下記評価基準で評価した。

4：傷の幅が0.0～0.5 mm（0～5%）である場合

3：傷の幅が0.6～2.5 mm（6～50%）である場合

2：傷の幅が2.6～9.5 mm（51～95%）である場合

1：傷の幅が9.6～10.0 mm（96～100%）である場合

10 （9）引っ張り試験

グラフト共重合体の成形品（厚さ2 mm、一辺120 mmの正方形プレート）を成形し、JIS K 6251に準拠して引っ張り試験を測定した。

以下の実施例、比較例及び表中の略記号は次の物質を示す。

15 PP：ブロックポリプロピレン（商品名：サンアロマーPB370A、サンアロマー（株）製）

PE：ポリエチレン（商品名：スミカセンG401、住友化学（株）製）

m-EOR：エチレン-オクテン共重合体ゴム（商品名：エンゲージ8180、（株）デュポン・ダウ・エラストマーズ製）

20 m-EPDM：メタロセン触媒により合成したエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（商品名：ノーデルIP4725P、（株）デュポン・ダウ・エラストマーズ製）

MAN変性PP：マレイン酸変性ポリプロピレン（商品名：OREVAC CA100、マレイン酸含有率1%、（株）アトフィナ製）

25 MAN変性EPDM：マレイン酸変性エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（商品名：ロイヤルタフ498、マレイン酸含有率1%、（株）ユニロイヤル製）

MSD : 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン (商品名 : ノ
フマーMSD、日本油脂 (株) 製)

H-25B : 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ)
ヘキサン (商品名 : パーヘキサ25B、日本油脂 (株) 製)

- 5 H-TEMPO : 2, 2, 6, 6-テトラメチル-5-ヒドロキシピペ
リジニル-1-オキシ ((株) ヒュルス製)

MAN : 無水マレイン酸 (日本油脂 (株) 製)

AA : アクリル酸 (和光純薬 (株) 製)

ZAA : 酢酸亜鉛 (和光純薬 (株) 製)

- 10 DVB : ジビニルベンゼン (和光純薬 (株) 製)

MEG : ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (商品名 : ユニオ
ックス550 : 日本油脂 (株) 製)

(参考例1、 β プロペニル基ペンダントPPの製造)

- 15 PP (密度0.9、メルトフローレート (JIS K 7210 : 2
30°C、荷重2.16 kg) 1.3 g / 10分) 100部とMSD 5部
とH-25B 1部とH-TEMPO 1部を混合攪拌機で5分間混合した
後、内径が30 mm、L/Dが30の二軸型押出機にて、窒素雰囲気下、
220°Cの温度で熔融混練することにより、2-フェニル-1-プロペ
ニル基がペンダントされたポリプロピレン樹脂を製造した。

- 20 次に、製造したポリオレフィン樹脂を $^1\text{H-NMR}$ (日本ブルカー (株)
製 : AV400型) にて分析した。

0.8~0.9 ppm ; メチルプロトン (B) 3H (4.95)、

1.3 ppm ; メチレンプロトン (B) 2H (0)、

2.8 ppm ; メチレンプロトン 2H (1.02)

- 25 4.7 ppm、5.1 ppm ; メチレン二重結合のプロトン (A) 2H
(1)、

7.0~7.2 ppm ; ベンゼン環プロトン 5H (2.54)

() 内の数値は、ピークの相対強度を示す。

メチレン二重結合のプロトンの積算面積 (A) とポリオレフィン成分のプロピレンから誘導されるメチルプロトン (0.8 ~ 0.9 ppm) の積算面積 (B、ここではポリオレフィン樹脂がポリプロピレンであるため、メチルプロトンを用いる) との比、及びポリオレフィン樹脂成分のプロピレンのモル比 (C、ここでは1となる。) から、ポリオレフィン樹脂成分1モル中の不飽和二重結合のモル数 ($M_b = C \times (A / 2) / (B / 3)$) を求めると、

$$M_b = 1 \times (1 / 2) / (495 / 3) = 0.00303$$

10 となる。

ポリオレフィン樹脂成分1モル中の不飽和二重結合のモル数 (M_b) と β 置換プロペニル基の分子量 (M_p) との積 ($M_d \times M_p$) をポリオレフィン樹脂 (ここではポリプロピレン) のモル分子量 (M_w) で割る ($M_d \times M_p / M_w$) ことによって、 β 置換プロペニル基の懸垂量 (β 置換プロペニル基の懸垂量 (%) = $M_d \times M_p / M_w = A \times C \times M_p / (B \times M_w) \times 100$) を求めることができる。

ここでは、

β 置換プロペニル基の懸垂量 (%)

$$= 0.00303 \times 117 / 40 \times 100 = 1.8 \text{ となる。}$$

20 この2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされたPEを用いてメルトフローレート、ゲル分率を求めた。その結果を表1に示す。

表 1

			参考例			
			1	2	3	4
配合成分 (部)	ポリオレフィン樹脂	PP	100			
		PE		100		
		m-EOR			100	
		m-EPDM				100
	付加開裂型 連鎖移動剤	MSD	5	5	5	5
	ラジカル重合開始剤	H-25B	1	1	1	1
	ラジカル補足剤	H-TEMPO	1	1	1	1
熔融混練温度 (°C)			220	220	180	180
β 置換プロピニル基 含有樹脂の物性		MFR (g/10分)	12	2.4	0.9	0.5
		ゲル分率 (%)	0	6	1	2
		導入率 (%)	0.9	1.8	1.9	2.0

(参考例 2、 β プロピニル基ペンダント PE の製造)

参考例 1 において、ポリオレフィン樹脂を PE (密度: 0.9、メルトフローレート (JIS K 7210 (190°C、荷重 2.16 kg): 4.0 g/10 分) に変更すること以外は、参考例 1 と同じ方法で 2-フェニル-1-プロピニル基がペンダントされた PE を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 1 に示す。

(参考例 3、 β プロピニル基ペンダント m-EOR の製造)

10 参考例 1 において、ポリオレフィン樹脂を m-EOR (メルトフローレート (JIS K 7210: 230°C、荷重 2.16 kg): 1 g/10 分) に、熔融混練温度を 180°C に変更すること以外は、参考例

1と同じ方法で2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされたm-EORを得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表1に示す。

(参考例4、 β プロペニル基ペンダントm-E P D Mの製造)

参考例1において、ポリオレフィン樹脂をm-E P D M (メルトフローレート (J I S K 7 2 1 0 : 2 3 0 ° C、荷重 2 . 1 6 k g) : 0 . 5 g / 1 0 分) に、熔融混練温度を 1 8 0 ° C に変更すること以外は、参考例1と同じ方法で2-フェニル-1-プロペニル基がペンダントされたm-E P D Mを得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表1に示す。

10 (実施例1、酸が懸垂されたグラフト共重合体組成物の製造と性能)

参考例1で合成した β プロペニル基ペンダントP P 1 0 0部とM A N 5部とH-2 5 B 1部とを混合攪拌機で5分混合した後、内径が3 0 m m、L/Dが3 0の二軸型押出機にて窒素雰囲気下、2 2 0 ° Cの温度で熔融混練することにより、ポリ無水マレイン酸がグラフトされたP P 組成物を製造した。

次に、製造したグラフト共重合体を¹H-NMR (日本ブルカー (株) 製: A V 4 0 0 型) にて分析した。

0 . 8 ~ 0 . 9 p p m ; メチルプロトン (b) 3 H (5 5 7 . 8)、
1 . 3 p p m ; メチレンプロトン (b) 2 H (0)、
20 2 . 8 p p m ; メチレンプロトン 2 H (1 . 0 2)
3 . 7 p p m ; メチンプロトン (b) 2 H (1)、
7 . 0 ~ 7 . 2 p p m ; ベンゼン環プロトン 5 H (2 . 5 4)
() 内の数値は、ピークの相対強度を示す。

メチンプロトンの積算面積 (a) とポリオレフィン成分のプロピレン
25 から誘導されるメチルプロトン (0 . 8 ~ 0 . 9 p p m) の積算面積 (b、
ここではポリオレフィン樹脂がポリプロピレンであるため、メチルプロ
トンをを用いる) との比、及びポリオレフィン樹脂成分のプロピレンのモ

ル比（ c 、ここでは1となる。）から、ポリオレフィン樹脂成分1モル中のメチンのモル数（ $M_m = c \times (a / 2) / (b / 3)$ ）を求めると、

$$M_m = 1 \times (1 / 2) / (557.8 / 3) = 0.00269 \text{ となる。}$$

ポリオレフィン樹脂成分1モル中のメチンのモル数（ M_m ）と β 置換プロピレン基の分子量（ M_q ）との積（ $M_m \times M_q$ ）をポリオレフィン樹脂（ここではポリプロピレン）のモル分子量（ M_w ）で割る（ $M_m \times M_q / M_w$ ）ことによって、 β 置換プロピレン基の懸垂量（ β 置換プロピレン基の懸垂量（%） $= M_m \times M_q / M_w = \{ a \times c \times M_q / (b \times M_w) \} \times 100$ ）を求めることができる。

- 10 ここでは、 β 置換プロピレン基の懸垂量（%）
 $= 0.00269 \times 117 / 40 \times 100 = 0.8 \text{ となる。}$

これを用いてメルトフローレート、ゲル分率、酸の量、反応率を求めた。

また、このグラフト共重合体組成物を220℃、10MPaで2分間加熱圧縮成形して、厚さ2mm、一辺80mmの正方形プレート状の成

- 15 形品を成形した後、密着性、耐傷つき性、引っ張り特性を評価し、その結果を表2に示す。

表 2

			実施例			比較 例 1
			1	2	3	
配合 成分 (部)	ポリオレフィン樹脂	参考例 1	100	100	100	—
		PP	—	—	—	100
	酸を有する ビニルモノマー	MAN	5	0.1	—	5
		AA	—	—	5	—
	ラジカル重合開 始剤	H-25B	1	1	1	1
酸を有する グラフト 共重合体組成物の 物性		MFR(g/10分)	27	20	22	46
		ゲル分率(%)	0	4	0	0
		β 置換プロピレン 基含有量(%)	0.8	0.4	0.8	—
		酸の含有量(%)	3.20	0.14	2.60	0.42
		反応率(%)	64	70	52	8
酸を有 するグ ラフト 共重合 体組成 物の性 能	硬度	ショアD(JISA)	71	70	72	71
	密着性	剥離強度(N/mm)	13	5	12	5
	耐傷つき性	耐スクラッチ(N)	1.5	0.5	1.7	0.2
		耐エリクセン(N)	9.0	8.8	9.0	8.0
		耐摩耗(点)	4	4	4	4
	引張特 性	最大応力(MPa)	35	32	34	28
		伸び(%)	600	660	680	580

(実施例 2)

実施例 1 において、MAN 量を 5 部から 0.1 部に変更したこと以外
5 は同様の方法でポリマレイン酸がグラフトされた PP からなるグラフト

共重合体を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 2 に示す。
(実施例 3)

実施例 1 において、MAN 5 部を AA 5 部に変更したこと以外は同様の
方法でポリアクリル酸がグラフトされた PP からなるグラフト共重合
5 体を得、そして同様に各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

(実施例 4)

実施例 1 において、 β プロペニル基ペンダント PP 100 部のかわり
に、参考例 2 で製造した β プロペニル基ペンダント PE 100 部にした
こと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた PE 組成
10 物を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

表 3

			実施例			
			4	5	6	7
配合成分 (部)	β 置換プロペニル 基含有樹脂	参考例 2	100	—	—	—
		参考例 3	—	100	—	—
		参考例 4	—	—	100	100
	酸を有する ビニルモノマー	MAN	5	5	5	5
	ラジカル重合開始剤	H-25B	1	1	1	—
	ラジカル補足剤	H-TEMPO	—	—	—	1
酸を有する グラフト共重合体の性能		MFR (g/10分)	1.8	2.5	0.4	1.0
		ゲル分率 (%)	6	2	3	1
		β 置換プロペニル基 含有量 (%)	1.6	1.7	1.8	1.7
		酸の含有量 (%)	2.70	3.20	3.50	3.10
		反応率 (%)	54	64	67	77
酸を有する グラフト 共重合体 組成物の 性能	硬度	ショアD (JISA)	(55)	(55)	(55)	(55)
	密着性	剥離強度 (N/mm)	12	18	20	18
	耐傷 つき性	耐スクラッチ (N)	1.7	1.3	1.8	1.8
		耐エリクセン (N)	2.5	1.2	1.2	1.5
		耐摩耗 (点)	4	3	3	2
	引張特 性	最大応力 (MPa)	17	1.6	6.7	7.0
		伸び (%)	420	770	1100	1200

(実施例 5)

実施例 1 において、ポリ無水マレイン酸がグラフトされた PP 組成物

を得る際、 β プロペニル基ペンダント P P 1 0 0 部のかわりに、参考例 3 で製造した β プロペニル基ペンダント m-E O R 1 0 0 部にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた M-E O R 組成物を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

5 (実施例 6)

実施例 1 において、ポリ無水マレイン酸がグラフトされた P P 組成物を得る際、 β プロペニル基ペンダント P P 1 0 0 部のかわりに、参考例 4 で製造した β プロペニル基ペンダント m-E P D M 1 0 0 部にしたこと以外は同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた m-E P D M 組成物を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

(実施例 7)

実施例 6 において、ポリ無水マレイン酸がグラフトされた m-E P D M 組成物を得る際、H-T E M P O 1 部を追加添加したこと以外は、同様の方法でポリ無水マレイン酸がグラフトされた m-E P D M 組成物を得、そして同様に各種評価を行った。その結果を表 3 に示す。

(実施例 8、グラフト共重合体組成物の製造)

実施例 1 において得られたグラフト共重合体組成物 3 0 部と実施例 7 において得られたグラフト共重合体組成物 7 0 部とを 7 5 c c のパンバリーミキサー（（株）東洋精機製作所製：B H-7 5）にて 1 0 0 r p m、1 0 分間溶融混練することにより、グラフト共重合体組成物を製造した。

また、このグラフト共重合体組成物を 2 2 0 °C、1 0 M P a で 2 分間加熱圧縮成形して、厚さ 2 m m、一辺 8 0 m m の正方形プレート状の成形品を成形した後、メルトフローレート（2 3 0 °C、荷重 1 0 k g）、密着性、耐傷つき性、引っ張り特性を評価し、その結果を表 4 に示す。

表 4

			実施例				比較例 2
			8	9	10	11	
配合成分 (部)	グラフト 共重合体 組成物	実施例1 (PP)	30	-	30	30	-
		実施例7 (m-EPDM)	70	70	-	-	-
		MAN変性PP	-	-	-	-	30
		MAN変性EPDM	-	-	-	-	-
	ポリオレ フィン樹 脂	PP	-	30	70	-	70
		m-EPDM	-	-	-	70	-
酸を有 するグ ラフト 共重合 体組成 物の性 能	MFR	MFR (g/10分)	0.4	1.2	35	1.4	30
	硬度	ショアD (JISA)	(87)	(86)	70	(87)	70
	密着性	剥離強度 (N/mm)	18	15	7	12	2
	耐傷 つき性	耐スクラッチ (N)	3.1	2.4	1.0	2.0	0.3
		耐エリクセン (N)	1.5	1.4	9.0	1.0	9.0
		耐摩耗 (点)	4	4	4	4	4
	引張 特性	最大応力 (MPa)	9.5	9.0	23.3	8.8	31.0
		伸び (%)	630	630	550	670	500

(実施例 9)

実施例 8 において、実施例 1 で得られたグラフト共重合体組成物 30 部のかわりに PP 30 部を用いた以外は実施例 8 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 10)

実施例 8 において、実施例 7 で得られたグラフト共重合体組成物 70 部のかわりに PP 70 部を用いた以外は実施例 8 と同様の方法でグラフ

ト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 1 1)

5 実施例 8 において、実施例 7 で得られたグラフト共重合体組成物 7 0 部のかわりに m-E P D M 7 0 部を用いた以外は実施例 8 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(実施例 1 2)

10 実施例 8 において、実施例 1 で得られたグラフト共重合体組成物 3 0 部を P P 3 0 部に、実施例 7 で得られたグラフト共重合体組成物 7 0 部を実施例 7 で得られたグラフト共重合体組成物 3 0 部と m-E P D M 4 0 部に変更した以外は実施例 8 と同様の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 5 に示す。

15

表 5

			実施例				比較例 3
			12	13	14	15	
配合成分 (部)	グラフト 共重合体 組成物	実施例 1 (PP)	-	-	-	-	-
		実施例 7 (m-EPDM)	30	30	30	30	-
		MAN変性PP	-	-	-	-	-
		MAN変性EPDM	-	-	-	-	30
	ポリオレフィン 樹脂	PP	30	30	30	30	30
		m-EPDM	40	40	40	40	40
	金属イオン	20%ZAA水溶液	-	9	9	9	9
	架橋剤	H-25B	-	-	0.5	0.5	0.5
	架橋助 剤	DVB	-	-	0.3	0.3	0.3
	滑剤	MEG	-	-	-	5	5
酸を有 するグ ラフト 共重合 体組成 物の性 能	MFR	MFR (g/10分)	1.8	1.5	1.3	1.7	2.3
	硬度	ショアD (JISA)	(88)	(88)	(88)	(88)	(87)
	密着性	剥離強度 (N/mm)	11	10	10	9	2
	耐傷 つき性	耐スクラッチ (N)	1.4	1.5	1.7	1.9	0.3
		耐エリクセン (N)	1.2	1.5	1.9	2.7	1.0
		耐摩耗 (点)	4	4	4	4	4
	引張 特性	最大応力 (MPa)	8.8	9.2	9.6	9.5	9.0
		伸び (%)	690	640	590	570	570

(実施例 13)

実施例 12 で得られたグラフト共重合体組成物に、さらに 20% の Z
5 A A 水溶液 9 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、それを用

いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 5 に示す。

(実施例 1 4)

実施例 1 2 で得られたグラフト共重合体組成物に、さらに H-25B
0.5 部と DVB 0.3 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、
5 それを用いて成形品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表
5 に示す。

(実施例 1 5)

実施例 1 4 において得られたグラフト共重合体組成物に、さらに ME
G 5 部を追加添加してグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形
10 品を作成した後、同様の評価を行った。その結果を表 5 に示す。

(比較例 1)

PP (密度 0.9、メルトフローレート (JIS K 7210:2
30℃、荷重 2.16 kg) 1.3 g/10 分) 100 部、MAN 5 部、
H-25B 0.5 部を混合攪拌機で 5 分混合した後、内径が 30 mm、
15 L/D が 30 の二軸型押出機で熔融混練 (窒素雰囲気下、220℃) す
ることにより、ポリ無水マレイン酸が直接グラフトされた PP 組成物を
得、そして各種評価を行った。その結果を表 2 に示す。

(比較例 2)

実施例 1 0 において、実施例 1 で得られたグラフト共重合体 30 部の
20 かわりに、MAN 変性 PP 30 部を用いた以外は実施例 1 0 と同様の方
法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した後、
同様の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

(比較例 3)

実施例 1 5 において、実施例 7 で得られたグラフト共重合体 30 部の
25 かわりに、MAN 変性 EPDM 30 部を用いた以外は実施例 1 5 と同様
の方法でグラフト共重合体組成物を得、それを用いて成形品を作成した
後、同様の評価を行った。その結果を表 5 に示す。

実施例 1 と比較例 1 との比較（表 2）から、ポリ無水マレイン酸をグラフト化してグラフト共重合体組成物を得る反応において、通常の P P を原料とする場合と比較して、本発明のポリ無水マレイン酸がグラフトされた P P は、無水マレイン酸含有量が高くなること、そしてその密着性、耐傷つき性に優れることが明らかとなった。

また、実施例 2 と比較例 1 との比較（表 2）から、通常の P P を原料とする場合と比較して、本発明のポリ無水マレイン酸がグラフトされた P P は、酸の導入量が低いにも関わらずグラフト共重合体組成物の密着性、耐傷つき性は同等以上であることから、本発明のグラフト共重合体はポリオレフィン樹脂セグメントに直接ポリマレイン酸がグラフトしているのではなく、 β 置換プロピレン基を介している構造となっているために、性能が向上したことは明らかである。

また、実施例 10 と比較例 2 との比較（表 4）から、市販の無水マレイン酸変性 P P と比較して、本発明のポリ無水マレイン酸基がグラフトされた P P は P P 組成物の密着性及び耐傷つき性に優れることが明らかとなった。

さらに、実施例 15 と比較例 3 との比較（表 5）から、特公平 2-51455 号公報に記載されている市販の無水マレイン酸変性 EPDM と比較して、本発明の無水マレイン酸がグラフトされた EPDM を改良剤として用いると、得られる樹脂組成物の密着性及び耐傷つき性に優れることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

本発明のグラフト共重合体は、酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが β 置換プロピレン基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有する。そのため、 β 置換プロピレン基を介せずに酸が懸垂された構造を有するグラフト共

重合体と比較して、ポリオレフィン樹脂セグメントの崩壊や架橋が少なくかつ、酸を有するビニルモノマーの導入率の高いグラフト共重合体を得られることから、グラフト共重合体及びその組成物は密着性及び耐傷つき性に優れている。

- 5 また、本発明のグラフト共重合体の製造方法によれば、グラフト反応性時における分子量の変化が少なく、かつ酸のグラフト量が多いグラフト共重合体組成物が得ることが可能である。

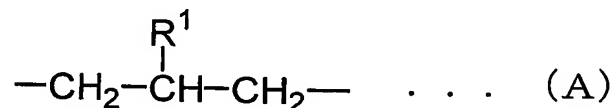
本発明のグラフト共重合体組成物からは、シート、フィルム等のシート状成形体、板、棒、チューブ等のバルク状成形体等、各種の成形体を得ることができる。これらの成形体は、使用後に回収して再度成形用の原料とすることができ、リサイクル性に優れている。

10

請求の範囲

1. 酸を有するビニルモノマーから形成されるビニル重合体セグメントが、 β 置換プロピレン基を介して、ポリオレフィン樹脂セグメントの分子鎖中に懸垂された構造を有するグラフト共重合体。

2. 前記 β 置換プロピレン基が、式(A)で表されるものである、請求の範囲第1項に記載のグラフト共重合体。



(式中 R^1 はフェニル基、シアノ基或いは $-\text{COOR}_m$ (R_m は炭素数1~4のアルキル基を表す)を表す。)

3. 前記ポリオレフィン樹脂セグメントがポリプロピレン系樹脂セグメントである請求の範囲第1項または第2項に記載のグラフト共重合体。
4. 前記ポリオレフィン樹脂セグメントがオレフィン系エラストマーセグメントである請求の範囲第1項又は第2項に記載のグラフト共重合体。
5. 前記ビニル重合体セグメントの含有量が0.1~30重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載のグラフト共重合体。
6. 請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載のグラフト共重合体を含むグラフト共重合体組成物。
7. 部分的に架橋されていることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のグラフト共重合体組成物。
8. さらに滑剤を含有することを特徴とする請求の範囲第6項または第7項に記載のグラフト共重合体組成物。
9. 請求の範囲第6項から第8項のいずれかに記載のグラフト共重合体組成物を成形して得られる成形体。

10. 酸を有するビニルモノマーと、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを反応させることによる、グラフト共重合体の製造方法。

5 11. 酸を有するビニルモノマーと、 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂とを、30℃以上400℃以下の温度で加熱・混合して反応させることによる、グラフト共重合体の製造方法。

12. 前記 β 置換プロペニル基ペンダントポリオレフィン樹脂が、ポリオレフィン樹脂に付加開裂型連鎖移動剤を反応させることによって製造されるものである、請求の範囲第10項または第11項に記載のグラフト共重合体の製造方法。

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F255/00, 8/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F255/00-255/10, 8/00, 8/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-172459 A (NOF Corp.), 21 June, 1994 (21.06.94), All references (Family: none)	1-12
A	JP 2000-159843 A (NOF Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), All references (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2003 (14.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/13525

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08F255/00, 8/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F255/00-255/10, 8/00, 8/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-172459 A (日本油脂株式会社) 1994. 06. 21, 全文献 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-159843 A (日本油脂株式会社) 2000. 06. 13, 全文献 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455